

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-010293

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 10-186862

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 17.06.1998

(72)Inventor : YAMADA KINJI
SUGITA HIKARI
HAYASHI EIJI
TSUJI AKIRA
OTA YOSHIHISA
SAITO AKIO
KAWAGUCHI KAZUO**(54) COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM AND ANTIREFLECTION FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. for forming an inorg. antireflection film capable of forming an antireflection film having a high antireflection effect and excellent in adhesiveness and adhesion to a resist film by an easy spin coating method and capable of forming a resist pattern excellent in resolution and precision.

SOLUTION: The compsn. for forming an antireflection film contains a partial hydrolyzate of at least one compd. selected from the group comprising tungsten, molybdenum, niobium and tantalum compds. having an org. group represented by the formula-OR (where R is an alkyl, aryl, aralkyl or aryloxyalkyl) and a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula (1): -OR (1)

(However, R expresses an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or an aryloxy alkyl group.) The constituent for antireflection film formation characterized by containing the partial hydrolysate and solvent of at least one sort of compounds which are chosen from the group which has the organic radical shown, and which consists of a tungsten compound, a molybdenum compound, a niobium compound, and a tantalum compound.

[Claim 2] The constituent for antireflection film formation according to claim 1 to which said partial hydrolysate denaturalizes with a thermosetting compound.

[Claim 3] The antireflection film which applied the constituent for antireflection film formation according to claim 1 to 2 on the substrate, heated, and was obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the suitable constituent for antireflection film formation for micro processing by the lithography process using various kinds of radiations, especially micro processing in manufacture of an integrated circuit device, and the antireflection film using it in more detail about the constituent for antireflection film formation of a semi-conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of an integrated circuit device, in order to form the integrated circuit of a high degree of integration, micro processing is performed by the lithography process. This lithography process is the approach of obtaining a desired pattern, by applying a resist constituent on a substrate, exposing in a radiation through a mask pattern (mask for exposure which has a pattern) with a contraction projection aligner (stepper), and developing the formed pattern-like latent image with a suitable developer. However, in a substrate with high reflection factors, such as an aluminum and aluminum-silicon alloy used for this process, an aluminum-silicon-copper alloy, polish recon, and tungsten silicide, the irradiated radiation is reflected on a substrate front face. For this reason, halation and a standing wave arise at an exposure process, and there is a problem that a detailed resist pattern cannot reappear correctly. In order to solve this problem, the approach of forming the so-called lower layer antireflection film which absorbs the radiation reflected in the resist film bottom which should be formed on a substrate from the substrate is proposed.

[0003] Conventionally, as this kind of antireflection film, inorganic film, such as the titanium film, titanium-dioxide film, CHITSU-ized titanium film, chromic oxide film, carbon film, or alpha-silicon film, is known. However, since it was necessary to use approaches, such as vacuum deposition, CVD, and sputtering, formation of such an inorganic system antireflection film had a fault, such as needing special equipments, such as a vacuum evaporation system, a CVD system, and a sputtering system. as an approach simpler on the other hand than these approaches -- rotation spreading (spin coating) -- how to form an organic system antireflection film or the inorganic system antireflection film containing coloring matter is also learned using law. However, since a resist component is also an organic system, the common organic system antireflection film has small selectivity with the resist in the case of a dry etching process. That is, it is very difficult to leave a resist and to etch only the antireflection film.

[0004] moreover, since the addition of a color is generally restrained, the inorganic system antireflection film (for example, JP,6-138664,A) containing coloring matter can fully prevent neither halation nor a standing wave, and an adhesive property with a patterned layer-ed and the resist film and its adhesion are inadequate -- etc. -- there is a problem. Furthermore, in the conventional antireflection film, since the phenomenon called INTAMIKISHINGU in which the component of the component of this film, a positive, or the negative-resist film is mixed happens, there are also a poor omission and a problem which causes degradation of a resist pattern called skirt length.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made based on the above situations, and the purpose of this invention is to offer the constituent for inorganic system antireflection-film formation which can form the antireflection film which whose acid-resisting effectiveness is high and is excellent in an adhesive property with the resist film, and adhesion, and can form the resist pattern which is moreover excellent in resolution and precision by the simple rotation applying method.

[0006]

[The means for solving invention] This invention is formula (1):-OR. (1)

The constituent for antireflection film formation characterized by containing the partial hydrolysate and solvent which it says are also at least one sort of compounds (following and "specification compound") chosen from the group which has the organic radical shown by (however, R expresses an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or an aryloxy alkyl group), and which consists of a tungsten compound, a molybdenum compound, a niobium compound, and a tantalum compound is offered. Moreover, this invention offers the antireflection film which applied the constituent for antireflection film formation on the substrate, heated, and was obtained.

[0007] Furthermore, this invention as the formation approach of a resist pattern of having used the above-mentioned constituent for antireflection-film formation (1) The process which the above-mentioned constituent and forms a lower layer antireflection film on a substrate, [apply and] (2) An approach including the process which a resist constituent and forms the resist film on this antireflection film, the process exposed through a mask pattern at a radiation on (3) resist film, and the process which develops the latent-image pattern by which (4) formation was carried out can be offered. [apply and]

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The partial hydrolysate used for the constituent for antireflection film formation of this invention may be a partial hydrolysate of at least one sort of specific compounds chosen from the group which has the organic radical shown by said formula (1), and which consists of a tungsten compound, a molybdenum compound, a niobium compound, and a tantalum compound, and this partial hydrolysate may denaturalize with other organic compounds, or it may be mixture with such a denaturation article.

[0009] Said organometallic compound is more specifically formula (2): $Q_n-M(OR)_m$. (2)

(However, Q is a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, or a hydroxyl group, M is a tungsten, molybdenum, niobium, or a tantalum, R is as above-mentioned, n is the integer of 0-5, and m is the integer of 1-6, and $m+n$ is equal to the valence of M.) or formula (3): $(O)_q M(OR)_p$ (3)

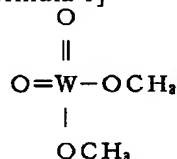
(-- however, M and R are as above-mentioned, q is the integer of 1 or 2, and p is the integer of 1-4, and $q+p$ is equal to the valence of M.) -- it is shown. In a formula (2), the compound which is $n=0$ is [among these] desirable. In addition, for the valence of a tungsten, the valence of 5 or 6, and molybdenum is [5 and the valence of a tantalum of the valence of 5 or 6, and niobium] 6.

[0010] the organic radical of said formula (1) -- setting -- as an alkyl group -- the carbon numbers 1-10, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, t-butyl, a pentyl radical, an amyl group, and a hexyl group, -- the thing of carbon numbers 1-4 is mentioned preferably. A phenyl group and a naphthyl group are mentioned as an aryl group. Benzyl, a phenylethyl radical, etc. are mentioned as an aralkyl radical. A phenoxy ethyl group is mentioned as an aryloxy alkyl group.

[0011] As an example of said specific compound, they are a tungsten methoxide, tungsten ethoxide, tungsten isopropoxide, tungsten butoxide, a tungsten phenoxide, tungsten phenyl ethoxide, tungsten phenoxy ethoxide, and a formula. : The compound, formula which are expressed with $O=W-(OCH_3)_4$:

[0012]

[Formula 1]



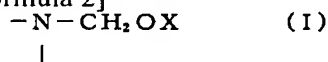
[0013] The compound come out of and expressed, a molybdenum methoxide, molybdenum ethoxide, Molybdenum isopropoxide, molybdenum butoxide, a molybdenum phenoxide, Molybdenum phenyl ethoxide, molybdenum phenoxy ethoxide, A niobium methoxide, niobium ethoxide, niobium isopropoxide, niobium butoxide, A niobium phenoxide, niobium phenyl ethoxide, niobium phenoxy ethoxide, A tantalum methoxide, tantalum ethoxide, tantalum isopropoxide, Tantalum butoxide, a tantalum phenoxide, tantalum phenyl ethoxide, The metal alkoxide obtained by the ester exchange reaction with tantalum phenoxy ethoxide and these compounds and alcohols, or phenols, a metal phenoxide, a metal aryl alkoxide, a metal aryloxy alkoxide, etc. can be mentioned. These are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0014] The partial hydrolysate of this invention can carry out partial hydrolysis of the specific compound to the bottom of existence of an organic solvent, can make a metal hydroxide able to generate, and can be manufactured by the usual approach of carrying out condensation of this. In this way, generally the partial

hydrolysate obtained contains the polycondensation object which repeats M-O-M (M is metal as mentioned above.) association, and it has as a unit. In manufacture of the above-mentioned partial hydrolysate, the addition of partial hydrolysis and the water at the time of carrying out condensation has desirable 0.2-0.5 mols per one mol of -OR radicals in a specific compound in a specific compound. In this way, the weight average molecular weight of the polystyrene conversion measured with the gel permeation chromatography (GPC) of the partial hydrolysate obtained and a polycondensation object is usually 400-100,000. As a denaturation article of the partial hydrolysate of a specific compound, other well-known organic compounds and the thing which denaturalized with the thermosetting organic compound preferably are mentioned, for example.

[0015] In a specific compound, partial hydrolysis and in case it condenses, the denaturation article of the above-mentioned partial hydrolysate, for example, a thermosetting compound denaturation partial hydrolysate, is usually manufactured by adding the thermosetting compound of optimum dose. As a thermosetting compound, it is following type (I): [0016].

[Formula 2]

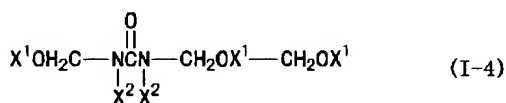
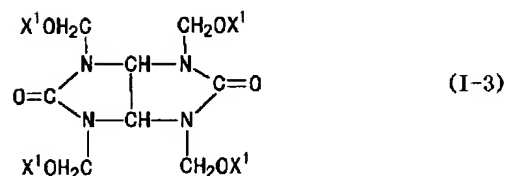
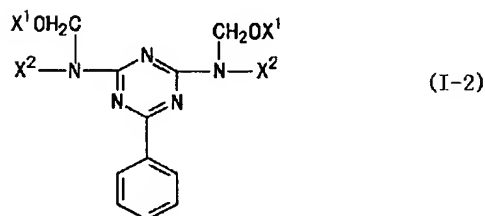
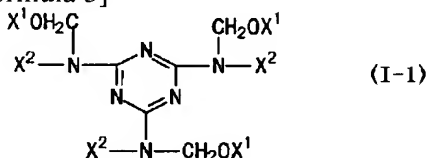


(-- X expresses an alkyl group or a hydrogen atom among a formula.) -- the compound [it is hereafter called a compound (I)] which has the organic radical shown is desirable.

[0017] As an alkyl group, the thing of carbon numbers 1-6 is desirable among X among the above-mentioned formula. As a desirable example of a compound (I), what is shown by following type (I-1) - (I-4) is mentioned. In addition, these compounds (I) may be oligomer.

[0018]

[Formula 3]



(X1 expresses an alkyl group or a hydrogen atom among the above-mentioned formula, and X2 expresses the organic radical or hydrogen atom shown by -CH2OX1.)

[0019] The compound shown by the above-mentioned formula (I-1) is a melamine which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical, for example, N, N, N, N, N, and N-(hexamethoxy methyl) melamine etc. is mentioned. As a commercial item of the melamine which has N-permutation alkoxy methyl

group or a methylol radical for example, Cymel 300 -- said -- 301 -- said -- 303 -- said -- 350 -- said -- 736 -- said -- 738 -- said -- 370 -- said -- 771 -- said -- 325 -- said -- 327 -- said -- 703 -- said -- 701 -- said -- 266 -- said -- 267 -- said -- 285 -- said -- 232 -- said -- 235 -- said -- 238 -- said -- 1141 -- said -- 272 -- said -- 254 -- said -- 235 -- said -- 202 -- said -- 1156 -- said -- 1158 (above, product made from Mitsui SAITEKKU) etc. is mentioned. The compound shown by the above-mentioned formula (I-2) is benzoguanamine which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical, for example, N and N'-(dibutoxy methyl) benzoguanamine etc. is mentioned.

[0020] as the commercial item of the benzoguanamine which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical -- Cymel 1123 -- said -- 1123-10 -- said -- 1125-80 -- said -- 1128 (above, product made from Mitsui SAITEKKU) etc. is mentioned. The compound shown by the above-mentioned formula (I-3) is glycoluril which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical, for example, N, N, N, and N-(tetramethoxy methyl) glycoluril etc. is mentioned. as the commercial item of the glycoluril which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical -- Cymel 1170 -- said -- 1171 -- said -- 1174 -- said -- 1172 (above, product made from Mitsui SAITEKKU) etc. is mentioned. The compound shown by the above-mentioned formula (I-4) is a urea which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical, for example, N, N, N, and N-(tetramethoxy methyl) urea etc. is mentioned. As a commercial item of the urea which has N-permutation alkoxy methyl group or a methylol radical, UFR65, UFR300 (above, product made from Mitsui SAITEKKU), etc. are mentioned, for example.

[0021] The compound which introduced the organic radical shown in thermosetting resin, such as melamine-formaldehyde resin, benzoguanamine-formaldehyde resins, glycoluril-formaldehyde resins, formaldehyde resin, thiourea-formaldehyde resins, and guanamine-HORUMUARUDEHI resin, by the above-mentioned formula (I) as other thermosetting compounds is mentioned. The above thermosetting compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The addition of the thermosetting compound at the time of denaturalizing the partial hydrolysate of said specific compound has the desirable 50 - 300 weight section to the specific compound 100 weight section. In the constituent of this invention, it is used by the partial hydrolysate of a specific compound with a thermosetting compound with un-denaturalizing etc. according to the property of a request of an antireflection film, denaturalizing.

[0022] As a solvent which constitutes the constituent for antireflection film formation of this invention The solvent which may dissolve an antireflection-film ingredient, for example, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monobutyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; Diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dipropyl ether, Diethylene-glycol dialkyl ether, such as diethylene-glycol dibutyl ether; Propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as the propylene glycol monobutyl ether; Propylene glycol wood ether, Propylene glycol diethylether, propylene glycol dipropyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, such as propylene glycol dibutyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol MONOETERU ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monobutyl ether acetate; Methyl lactate, Ethyl lactate, lactic-acid n-propyl, lactic-acid isopropyl, n-butyl lactate, Lactate, such as lactic-acid n-isobutyl; Methyl formate, an ethyl formate, Formic-acid n-propyl, formic-acid isopropyl, formic-acid n-butyl, formic-acid isobutyl, Formic-acid n-amyl, isoamyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, n-amyl acetate, Isoamyl acetate, n hexyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, Propionic-acid n-propyl, propionic-acid isopropyl, propionic-acid n-butyl, Propionic-acid isobutyl, methyl butyrate, ethyl butylate, butanoic acid n-propyl, Aliphatic series carboxylate, such as isopropyl butyrate, butanoic acid n-butyl, and butanoic acid isobutyl; Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, 3-methoxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methoxy propyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, Other ester, such as methyl acetoacetate, methyl pyruvate, and pyruvic-acid ethyl; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, Methyl butyl ketone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, Ketones, such as a cyclohexanone; they are used, choosing suitably lactone [, such as amides; gamma-butyrolactone,], such as N-methyl formamide, N, and N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone. Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 2-

heptanone, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, etc. are mentioned as a desirable solvent among these. These solvents are independent, or they are used for them for two or more kinds, mixing. The loadings of a solvent are the rate that solid content concentration becomes 1 - 20 % of the weight still more preferably 0.05 to 60% of the weight preferably about 0.01 to 70% of the weight.

[0023] Unless the effectiveness of a request of this invention is spoiled, various additives, such as a preservation stabilizer, a surfactant, a radiation absorbent, a defoaming agent, and an adhesion assistant, can be blended with the constituent for antireflection film formation of this invention. As a preservation stabilizer, beta-diketones like an acetylacetone or an ethyl acetoacetate and/or beta-keto ester are mentioned, for example.

[0024] A surfactant has the operation which improves spreading nature, striae SHON, wettability, development nature, etc. As such a surface active agent, the Nonion system surface active agents, such as the polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyethylene-glycol JIRAU rate, and polyethylene-glycol distearate, are mentioned, for example. As a commercial item, it is KP341 (above) which is organosiloxane polymer, for example. They are the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make and an acrylic-acid (meta) system (**) polymer. poly flow No.75 -- said -- No.95 (above, product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry) -- EFUTOPPU EF101, said EF204, said EF303, said EF352 (above) TOKEMU products company make and the megger fuck F171 -- said -- F172 -- said -- F173 (above) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, Fluorad FC430, said FC431, said FC135, said FC93 (above) The Sumitomo 3M make, the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S382, this SC101, this SC102, this SC103, this SC104, this SC105, this SC106 (above, Asahi Glass Co., Ltd. make), etc. are mentioned. The loadings of these surfactants are usually below 10 weight sections preferably below 15 weight sections per solid content 100 weight section of a constituent.

[0025] A radiation absorbent (radiation absorptivity compound) has the operation which improves the acid-resisting effectiveness further. as such an absorption-of-radiation agent -- color; BIKUSHIN derivatives, such as an oil color, a disperse dye, a basic dye, a methine system color, a pyrazole system color, an imidazole system color, and a hydroxy azo system color, NORUBIKUSHIN, a stilbene, 4, and 4' -- aromatic compounds, such as ultraviolet ray absorbent; anthracene derivatives, such as fluorescent brightener; hydroxy azo system colors, such as - diaminostilbene derivative, a coumarin derivative, and a pyrazoline derivative, tinuvin 234 (Ciba-Geigy make), and tinuvin 1130 (Ciba-Geigy make), and an anthraquinone derivative, etc. be mentioned. The loadings of these radiation absorbents are usually below 50 weight sections preferably below the 100 weight sections per solid content 100 weight section of a constituent.

[0026] In order to form the antireflection film and a resist pattern using the constituent for antireflection-film formation of operation this invention (1) The process which the constituent for antireflection-film formation, and forms the antireflection film on a substrate, [apply and] (2) What is necessary is just to perform the process which a resist solution and forms the resist film on this antireflection film, the process exposed through a mask pattern at a radiation on (3) resist film, and the process which develops the latent-image pattern by which (4) formation was carried out. [apply and] Hereafter, each process is explained in more detail.

[0027] First, at the 1st process, on a substrate, the constituent of this invention is applied by approaches, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, so that it may become predetermined thickness, for example, 100-5000A. Subsequently, and a solvent is volatilized. [on a hot plate] The baking temperature in this case is about 90-250 degrees C. Usually, the time amount which this BEKU takes is 120 seconds from 60 seconds preferably for 10 seconds to 360 seconds. As a substrate, a silicon wafer, the wafer covered with aluminum are usually used.

[0028] In this way, after forming the antireflection film on a substrate, at the 2nd process, on this antireflection film, a resist solution is applied so that it may become predetermined thickness, prebake is carried out on a hot plate, the solvent in a paint film is volatilized, and the resist film is formed. Although the temperature of the prebake in this case is suitably adjusted according to the class of resist used etc., it is usually 50-200 degrees C preferably about 30-450 degrees C. The time amount of this prebake is usually 60 seconds - 120 seconds preferably for 30 seconds to 60 minutes. As the method of application of a resist solution, rotation spreading, flow casting spreading, roll coating, etc. are employable.

[0029] In a suitable solvent, solid content concentration filters a well-known resist with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving so that it may become 5 - 50 % of the weight, and the above-mentioned resist solution is prepared. As a resist solution, a commercial resist solution can use it as it is. Moreover, as a resist, the chemistry magnification mold resist of the positive resist which consists of alkali

fusibility resin and a quinone diazide system sensitization agent, for example, the negative resist which consists of alkali fusibility resin and a radiation-sensitive cross linking agent, the positive type containing a radiation-sensitive acid generator, or a negative mold etc. can be illustrated.

[0030] Then, at the 3rd process, a radiation is exposed through the mask for exposure on the resist film formed as mentioned above. In this case, according to the class of resist, suitable radiations, such as a visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, a gamma ray, a molecular beam, and an ion beam, can be used. Among these radiations, to the constituent of this invention, ultraviolet rays and far ultraviolet rays are desirable, and g line (wavelength of 436nm), i line (wavelength of 365nm), a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and an ArF excimer laser (wavelength of 193nm) are especially desirable to it.

[0031] Subsequently, at the 4th process, the latent-image pattern formed of exposure is developed. It washes after that and a desired resist pattern is formed by drying. In order to raise in process [this], resolution, a pattern configuration, development nature, etc., baking before development (henceforth "BEKU after exposure") may be performed after exposure. On a hot plate, the conditions of BEKU after exposure are usually 80-160 degrees C in temperature, and are heated for [60 seconds -] 360 seconds.

[0032] As a developer used here, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, A sodium carbonate, a specific silicate, specific metasilicate, ammonia, Ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethylethanolamine, Triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, The alkaline water solution which dissolved a pyrrole, a piperidine, a choline, 1, 8-diazabicyclo (5, 4, 0)-7-undecene, 1, a 5-diazabicyclo-(4, 3, 0)-5-nonane, etc. can be mentioned. Such alkali concentration of an alkali developer is usually 1 - 5 % of the weight preferably one to 10% of the weight, development temperature is 10-35 degrees C, and developing time is about 30 - 300 seconds. As the development approach, dip coating, a paddle method, a spray method, etc. are mentioned. Moreover, optimum dose addition of alcohols, such as a water-soluble organic solvent, for example, a methanol, and ethanol, and the surfactant can also be carried out at these developers.

[0033] At the last, dry etching removes the antireflection film by using a resist pattern as a mask, and the resist pattern for substrate processing is obtained at it. The reactive-ion-etching approach is mentioned as the dry etching approach. In this case, oxygen, a halogen, halogenated hydrocarbon, etc. can be used as the ion source of reactant ion. At this time, it is also possible to operate it continuously from alternative removal of an antireflection film to pattern processing of a substrate.

[0034]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not restrained at all by these examples. In addition, all the sections are the weight sections among an example.

After adding the tungsten ethoxide 908 section and the ethyl lactate 6000 section to example 1 flask, the mixed solution of the water 108 section and the ethyl lactate 2400 section was dropped, and it heated and stirred at 60 degrees C. It filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures 6 hours after, and the constituent for antireflection film formation (1) was obtained.

It sets as the ethyl lactate 13500 section and an absorption-of-radiation agent at the 9-anthracene carboxylic-acid 225 section and the Cymel 254[forementioned type (I-1) in the constituent (1) 4500 section manufactured in the example 2 example 1. X1 as well as the compound whose X1 is a methyl group and whose X2 is a hydrogen atom Butyl, Mixture with the compound whose X2 is a hydrogen atom (average degree of polymerization: 2.7); after stirring until it added the]900 made from Mitsui SAITEKKU section and became homogeneity, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the constituent for antireflection film formation (2) was obtained.

After adding the niobium ethoxide 318 section and the ethyl lactate 4600 section to example 3 flask, the water 45 section was dropped, and it heated and stirred at 60 degrees C. 2 hours after and aperture 0.2 It filtered with the membrane filter of mum and the constituent for antireflection film formation (3) was obtained. On the BEASHIRIKONUEHA substrate, after carrying out the spin coat of this constituent, with oven for 60 minutes, and the antireflection film of 0.05 micrometers of thickness was formed. [350 degrees C] The absorbance k in the light with a wavelength of 248nm of the obtained antireflection film was 0.83, and the refractive index n was 2.47. After adding the tantalum ethoxide 406 section and the ethyl lactate 4000 section to example 4 flask, the water 45 section was dropped and heating stirring was carried out at 60 degrees C. 2 hours after and aperture 0.2 It filtered with the membrane filter of mum and the constituent for antireflection film formation (4) was obtained. On the BEASHIRIKONUEHA substrate, after carrying out the spin coat of this constituent, with oven for 60 minutes, and the antireflection film of 0.05 micrometers of

thickness was formed. [350 degrees C] The absorbance k in the light of wavelength 248 of the obtained antireflection film was 0.41, and the refractive index n was 2.74.

[0035] After carrying out the spin coat of the constituent for antireflection-film formation (1) on an example of evaluation 1 BEASHIRIKONUEHA substrate, for 60 minutes, and it is thickness 0.05. The antireflection film of mum was formed. [among oven] [450 degrees C] The absorbance k in the light with a wavelength of 248nm of the obtained antireflection film was 0.75, and the refractive index n was 2.26. Then, it is a positive resist for KrF on this antireflection film 0.7 After carrying out the spin coat to mum thickness and forming the resist film, the exposure time and exposure which form 0.25-micrometer Rhine and a tooth space in this by 1 to 1 were performed. Subsequently, the resist pattern was formed by developing negatives using a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight. The obtained resist pattern had the small depth (henceforth the "notching depth") of "scoop out" by reflection, and the pattern configuration had little skirt length and were very few superior things of the effect of a standing wave.

[0036] After carrying out the spin coat of the constituent for antireflection-film formation (2) manufactured in the example of evaluation 2 example 2 on a BEASHIRIKONUEHA substrate, and it is thickness 0.05. The antireflection film of mum was formed. [on a hot plate] [200 degrees C] [for 90 seconds] It is 0.66, a refractive index n is 1.80, and the absorbance k in the light with a wavelength of 248nm of the obtained antireflection film showed the good optical property. Next, the resist pattern was formed like the example 1 of evaluation. The obtained resist pattern had the small notching depth, the pattern configuration had little skirt length, and it was the superior thing as which the effect of a standing wave is not regarded.

[0037]

[Effect of the Invention] The constituent for antireflection-film formation of this invention can form the lower layer antireflection film which whose acid-resisting effectiveness is high, and is excellent in an adhesive property with the resist film, and adhesion by the simple rotation applying method, and does not have INTAMIKISHINGU with a resist component. Moreover, for this reason, it can have two incomes with a positive type or negative resist, and the resist pattern excellent in resolution, precision, etc. can be formed. Therefore, the constituent for antireflection film formation of this invention is size the place which contributes to manufacture of the integrated circuit of a high degree of integration especially.

[Translation done.]

COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM AND ANTIREFLECTION FILM

Patent number: JP2000010293
Publication date: 2000-01-14
Inventor: YAMADA KINJI; SUGITA HIKARI; HAYASHI EIJI; TSUJI AKIRA;
OTA YOSHIHISA; SAITO AKIO; KAWAGUCHI KAZUO
Applicant: JSR CORP
Classification:
- International: G03F7/11; G03F7/004; H01L21/027
- european:
Application number: JP19980186862 19980617
Priority number(s): JP19980186862 19980617

Abstract of JP2000010293

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. for forming an inorg. antireflection film capable of forming an antireflection film having a high antireflection effect and excellent in adhesiveness and adhesion to a resist film by an easy spin coating method and capable of forming a resist pattern excellent in resolution and precision.
SOLUTION: The compsn. for forming an antireflection film contains a partial hydrolyzate of at least one compd. selected from the group comprising tungsten, molybdenum, niobium and tantalum compds. having an org. group represented by the formula-OR (where R is an alkyl, aryl, aralkyl or aryloxyalkyl) and a solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-10293
(P2000-10293A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	2 H 0 2 5
7/004	5 0 6	7/004	5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186862

(22) 出願日 平成10年6月17日 (1998.6.17)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 杉田 光

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物および反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 簡便な回転塗布法により、反射防止効果が高く、かつレジスト膜との接着性、密着性に優れた反射防止膜を形成でき、しかも解像度、精度に優れたレジストパターンを形成できる無機系反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 反射防止膜形成用組成物は、式：-OR（但し、Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアリールオキシアルキル基を表す。）で示される有機基を有する、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物およびタンタル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の部分加水分解物および溶剤を含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)：

—OR (1)

(但し、Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアリールオキシアルキル基を表す。)で示される有機基を有する、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物およびタンタル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の部分加水分解物および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】前記部分加水分解物が、熱硬化性化合物によって変性されたものである請求項1記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項3】請求項1～2のいずれかに記載の反射防止膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱して得られた反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の反射防止膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスによる微細加工、特に集積回路素子の製造における微細加工に好適な反射防止膜形成用組成物、およびそれを用いた反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造においては、高集積度の集積回路を形成するために、リソグラフィプロセスにより微細加工が行われる。このリソグラフィプロセスは、基板上にレジスト組成物を塗布し、縮小投影露光装置(ステッパー)によりマスクパターン(パターンを有する露光用マスク)を介して放射線に露光し、形成されたパターン状潜像を適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得る方法である。しかしながら、このプロセスに用いられるアルミニウム、アルミニウム—シリコン合金、アルミニウム—シリコン—銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の反射率の高い基板では、照射した放射線を基板表面で反射するため、露光工程でハレーションや定在波が生じ、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下側に基板から反射した放射線を吸収する、いわゆる下層反射防止膜を形成する方法が提案されている。

【0003】従来、この種の反射防止膜としては、チタン膜、二酸化チタン膜、チッ化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、または α -シリコン膜等の無機膜が知られている。しかし、このような無機系反射防止膜の形成には、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法を用いる必要があるため、真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別な装置を必要とする等の欠点

があった。一方、これらの方法よりも簡便な方法として、回転塗布(スピンコーティング)法を用いて、有機系反射防止膜、あるいは色素を含有する無機系反射防止膜を形成する方法も知られている。しかしながら、一般的な有機系反射防止膜は、レジスト成分も有機系であるために、ドライエッチング工程の際のレジストとの選択性が小さい。すなわちレジストを残して反射防止膜のみをエッチングすることは極めて困難である。

【0004】また、色素を含有する無機系反射防止膜(例えば、特開平6-138664)は、一般に染料の添加量が制約されるために、ハレーションや定在波を十分に防止できず、また被パターン層、およびレジスト膜との接着性、密着性が不十分であるなどの問題がある。さらに、従来の反射防止膜では、該膜の成分とポジまたはネガ型レジスト膜の成分とが混じり合う、インターミキシングと呼ばれる現象が起こるため、抜け不良、裾引きといったレジストパターンの劣化を招く問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基づいてなされたもので、本発明の目的は、簡便な回転塗布法により、反射防止効果が高く、かつレジスト膜との接着性、密着性に優れた反射防止膜を形成でき、しかも解像度および精度に優れたレジストパターンを形成できる無機系反射防止膜形成用組成物を提供することにある。

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明は、式(1)：

—OR (1)

(但し、Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアリールオキシアルキル基を表す。)で示される有機基を有する、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物およびタンタル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下、「特定化合物」ともいう)の部分加水分解物および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供する。また本発明は、反射防止膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱して得られた反射防止膜を提供する。

【0007】さらに本発明は、上記反射防止膜形成用組成物を用いたレジストパターンの形成方法として、

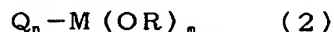
(1)基板上に上記組成物を塗布し、ベークして下層反射防止膜を形成する工程、(2)該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、ベークしてレジスト膜を形成する工程、(3)レジスト膜にマスクパターンを介して放射線に露光する工程、および(4)形成された潜像パターンを現像する工程を含む方法を提供することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の反射防止膜形成用組成物に使用される部分加水分解物は、前記式(1)で示される有機基を有する、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物お

よびタンタル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の特定化合物の部分加水分解物であって、該部分加水分解物は他の有機化合物で変性されていてもよい、或いはこのような変性品との混合物であってもよい。

【0009】前記有機金属化合物は、より具体的には式(2)：



(但し、Qは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、または水酸基であり、Mはタングステン、モリブデン、ニオブまたはタンタルであり、Rは前述のとおりであり、nは0～5の整数、mは1～6の整数であって、かつm+nはMの価数に等しい。)または式(3)：



(但し、M、Rは前述のとおりであり、qは1または2の整数、pは1～4の整数であって、かつ2q+pはMの価数に等しい。)で示される。これらのうち、式

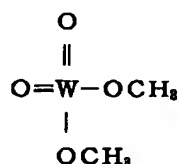
(2)においてn=0である化合物が好ましい。なお、タングステンの価数は5または6、モリブデンの価数は5または6、ニオブの価数は5、またタンタルの価数は6である。

【0010】前記式(1)の有機基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、アミル基、ヘキシル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4のものが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、フェノキシエチル基が挙げられる。

【0011】前記特定化合物の具体例としては、タングステンメトキシド、タングステンエトキシド、タングステンイソプロポキシド、タングステンブトキシド、タングステンフェノキシド、タングステンフェニルエトキシド、タングステンフェノキシエトキシド、式： $O=W-(OCH_3)_4$ で表される化合物、式：

【0012】

【化1】



【0013】で表される化合物、モリブデンメトキシド、モリブデンエトキシド、モリブデンイソプロポキシド、モリブデンブトキシド、モリブデンフェノキシド、モリブデンフェニルエトキシド、モリブデンフェノキシエトキシド、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブイソプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブフェノキシド、ニオブフェニルエトキシド、ニオブフェノキシエトキシド、タンタルメトキシド、タンタルエトキシ

ド、タンタルイソプロポキシド、タンタルブトキシド、タンタルフェノキシド、タンタルフェニルエトキシド、タンタルフェノキシエトキシド、およびこれらの化合物とアルコール類またはフェノール類とのエステル交換反応により得られる金属アルコキシド、金属フェノキシド、金属アリールアルコキシド、金属アリールオキシアルコキシド等を挙げることができる。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。

【0014】本発明の部分加水分解物は、有機溶剤の存在下に特定化合物を部分加水分解して金属水酸化物を生成させ、これを縮合させる通常の方法により製造することができる。こうして得られる部分加水分解物は、一般にM-O-M(Mは前述したとおりの金属である。)結合を繰り返し単位として有する重縮合物を含む。上記部分加水分解物の製造において、特定化合物を部分加水分解、縮合させる際の水の添加量は、特定化合物中の-O-R基1モル当たり、0.2～0.5モルが好ましい。こうして得られる部分加水分解物、重縮合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常400～100,000である。特定化合物の部分加水分解物の変性品としては、例えば公知の他の有機化合物、好ましくは熱硬化性有機化合物で変性されたものが挙げられる。

【0015】上記部分加水分解物の変性品、例えば熱硬化性化合物変性部分加水分解物は、通常、特定化合物を部分加水分解、縮合する際に、適量の熱硬化性化合物を添加することにより製造される。熱硬化性化合物としては、下記式(I)：

【0016】

【化2】

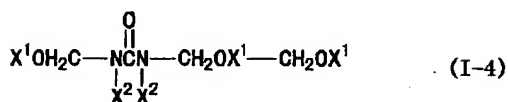
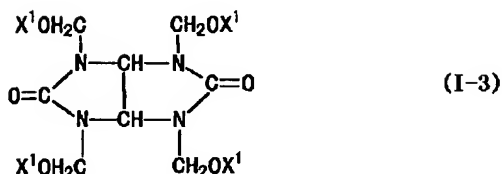
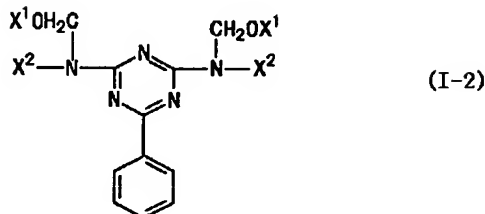
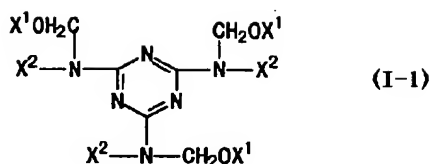


(式中、Xはアルキル基または水素原子を表す。)で示される有機基を有する化合物〔以下、化合物(I)という〕が好ましい。

【0017】上記式中、Xのうち、アルキル基としては、炭素数1～6のものが好ましい。化合物(I)の好ましい具体例としては、下記式(I-1)～(I-4)で示されるものが挙げられる。なお、これらの化合物(I)は、オリゴマーであってもよい。

【0018】

【化3】



(上記式中、 X^1 はアルキル基または水素原子を表し、 X^2 は $-\text{CH}_2\text{OX}^1$ で示される有機基または水素原子を表す。)

【0019】上記式(I-1)で示される化合物は、N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するメラミンであり、例えばN, N, N, N, N, N-(ヘキサメトキシメチル)メラミン等が挙げられる。N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するメラミンの市販品としては、例えばサイメル300、同301、同303、同350、同736、同738、同370、同771、同325、同327、同703、同701、同266、同267、同285、同232、同235、同238、同1141、同272、同254、同235、同202、同1156、同1158(以上、三井サイテック(株)製)等が挙げられる。上記式(I-2)で示される化合物は、N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するベンゾグアナミンであり、例えばN, N'-(ジブトキシメチル)ベンゾグアナミン等が挙げられる。

【0020】N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するベンゾグアナミンの市販品としては、例えばサイメル1123、同1123-10、同1125-80、同1128(以上、三井サイテック(株)製)等が挙げられる。上記式(I-3)で示される化合物は、N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するグリコールウリルであり、例えばN, N, N, N

-(テトラメトキシメチル)グリコールウリル等が挙げられる。N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有するグリコールウリルの市販品としては、例えばサイメル1170、同1171、同1174、同1172(以上、三井サイテック(株)製)等が挙げられる。上記式(I-4)で示される化合物は、N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有する尿素であり、例えばN, N, N, N-(テトラメトキシメチル)尿素等が挙げられる。N-置換アルコキシメチル基またはメチロール基を有する尿素の市販品としては、例えばUFR65、UFR300(以上、三井サイテック(株)製)等が挙げられる。

【0021】その他の熱硬化性化合物としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素-ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン-ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂に上記式(I)で示される有機基を導入した化合物が挙げられる。以上の熱硬化性化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。前記特定化合物の部分加水分解物を変性する際の熱硬化性化合物の添加量は、特定化合物100重量部に対し、50~300重量部が好ましい。本発明の組成物において、特定化合物の部分加水分解物は、反射防止膜の所望の特性に応じて、非変性のままで、または熱硬化性化合物等で変性して使用される。

【0022】本発明の反射防止膜形成用組成物を構成する溶剤としては、反射防止膜材料を溶解し得る溶剤、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -イソブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸 n -プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸 n -ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 n -アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n -アミル、酢酸イソアミル、酢酸 n -ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n -プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸 n -ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸 n -プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n -ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類； N -メチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルアセトアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類等を適宜選択して使用する。これらのうち、好ましい溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、単独でまたは2種類以上を混合して使用される。溶剤の配合量は、固形分濃度が0.01~70重量%程度、好ましくは0.05~60重量%、さらに好ましくは1~20重量%となる割合である。

【0023】本発明の反射防止膜形成用組成物には、本発明の所望の効果を損なわない限り、保存安定剤、界面活性剤、放射線吸収剤、消泡剤、接着助剤等の各種添加剤を配合することができる。保存安定剤としては、例えばアセチルアセトンやアセト酢酸エチルのような β -ジケトン類および/または β -ケトエステルが挙げられ

る。

【0024】界面活性剤は、塗布性、ストリーション、濡れ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーである、KP341（以上、信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体である、ポリフロノNo.75、同No.95（以上、共栄社油脂化学工業（株）製）、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、同F172、同F173（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0025】放射線吸収剤（放射線吸収性化合物）は、反射防止効果を更に改善する作用を有するものである。このような放射線吸収剤としては、例えば油性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4，4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234（チバガイギー社製）、チヌビン1130（チバガイギー社製）等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの放射線吸収剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

【0026】使用方法

本発明の反射防止膜形成用組成物を用いて反射防止膜およびレジストパターンを形成するには、（1）基板上に反射防止膜形成用組成物を塗布し、ベークして反射防止膜を形成する工程、（2）該反射防止膜上にレジスト溶液を塗布、ベークしてレジスト膜を形成する工程、（3）レジスト膜にマスクパターンを介して放射線に露光する工程、および（4）形成された潜像パターンを現像する工程を行えばよい。以下、各工程をさらに詳しく説明する。

【0027】まず、第1工程では、基板上に本発明の組成物を所定の膜厚、例えば100~5000オングスト

ロールとなるように、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により塗布する。次いで、ホットプレート上でベークして溶剤を揮発させる。この際のベーク温度は、例えば90～250℃程度である。通常、このベークに要する時間は、10秒～360秒、好ましくは60秒から120秒である。基板としては、通常、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等が使用される。

【0028】こうして基板上に反射防止膜を形成した後、第2工程では、該反射防止膜上にレジスト溶液を所定の膜厚となるように塗布し、ホットプレート上でプレベークして塗膜中の溶剤を揮発させて、レジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調整されるが、通常、30～450℃程度、好ましくは、50～200℃である。このプレベークの時間は、通常30秒～60分、好ましくは60秒～120秒である。レジスト溶液の塗布方法としては、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等が採用できる。

【0029】上記レジスト溶液は、公知のレジストを適当な溶剤中に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解した後、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して調製される。レジスト溶液としては、市販のレジスト溶液がそのまま使用できる。また、レジストとしては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト等が例示できる。

【0030】その後、第3工程では、以上のようにして形成されたレジスト膜に露光用マスクを介して放射線を露光する。この場合、レジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等の適当な放射線を用いることができる。これらの放射線のうち、本発明の組成物には、紫外線および遠紫外線が好ましく、特にg線(波長436nm)、i線(波長365nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)およびArFエキシマレーザー(波長193nm)が好ましい。

【0031】次いで、第4工程では、露光により形成された潜像パターンを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを形成する。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後に現像前ベーク(以下、「露光後ベーク」という)を行ってもよい。露光後ベークの条件は、ホットプレート上、通常80～160℃の温度で、60秒～360秒間加熱する。

【0032】ここで使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エ

チルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。このようなアルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常1～10重量%、好ましくは1～5重量%であり、現像温度は10～35℃であり、現像時間は30～300秒程度である。現像方法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等が挙げられる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。

【0033】最後に、レジストパターンをマスクとして、乾式エッチングにより反射防止膜の除去を行い、基板加工用のレジストパターンを得る。乾式エッチング方法としては、反応性イオンエッチング方法が挙げられる。この場合、反応性イオンのイオン源としては酸素、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素などが使用できる。このとき、反射防止膜の選択的な除去から基板のパターン加工まで連続的に操作を行なうことも可能である。

【0034】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部は全て重量部である。

実施例1

フラスコに、タングステンエトキシド908部および乳酸エチル6000部を加えた後、水108部と乳酸エチル2400部との混合溶液を滴下し、60℃で加熱、攪拌した。6時間後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成用組成物(1)を得た。

実施例2

実施例1で製造した組成物(1)4500部に乳酸エチル13500部、放射線吸収剤として9-アントラセンカルボン酸225部、およびサイメル254〔前記式(I-1)において、X¹がメチル基、X²が水素原子である化合物と同じくX¹がブチル基、X²が水素原子である化合物との混合物(平均重合度:2.7);三井サイテック(株)製〕900部を加えて均一になるまで攪拌した後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、反射防止膜形成用組成物(2)を得た。

実施例3

フラスコに、ニオブエトキシド318部および乳酸エチル4600部を加えた後、水45部を滴下し、60℃で加熱、攪拌した。2時間後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、反射防止膜形成用組成物(3)

を得た。ベアシリコンウエハー基板上に、この組成物をスピコートした後、オープンで350℃で60分ベークして膜厚0.05 μ mの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜の、波長248nmの光における吸光度kは0.83、屈折率nは2.47であった。

実施例4

フラスコに、タンタルエトキシド406部および乳酸エチル4000部を加えた後、水45部を滴下し、60℃で加熱攪拌した。2時間後、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過して、反射防止膜形成用組成物(4)を得た。ベアシリコンウエハー基板上に、この組成物をスピコートした後、オープンで350℃で60分ベークして膜厚0.05 μ mの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜の、波長248nmの光における吸光度kは0.41、屈折率nは2.74であった。

【0035】評価例1

ベアシリコンウエハー基板上に、反射防止膜形成用組成物(1)をスピコートした後、オープン中、450℃で60分ベークして膜厚0.05 μ mの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜の、波長248nmの光における吸光度kは0.75、屈折率nは2.26であった。その後、該反射防止膜上にKrF用ポジ型レジストを0.7 μ m厚にスピコートしてレジスト膜を形成した後、これに、0.25 μ mのラインアンドスペースを1対1で形成するような露光時間、露光を行った。ついで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用

いて現像することにより、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンは、反射による“えぐれ”の深さ(以下、「ノッチング深さ」という)が小さく、パターン形状は裾引きが少なく、定在波の影響の極めて少ない優良なものであった。

【0036】評価例2

実施例2で製造した反射防止膜形成用組成物(2)をベアシリコンウエハー基板上にスピコートした後、ホットプレート上で200℃で90秒ベークして膜厚0.05 μ mの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜の、波長248nmの光における吸光度kは0.66、屈折率nは1.80であり、良好な光学特性を示した。次に評価例1と同様にして、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンは、ノッチング深さが小さく、パターン形状は、裾引きが少なく、定在波の影響が見られない優良なものであった。

【0037】

【発明の効果】本発明の反射防止膜形成用組成物は、簡便な回転塗布法により反射防止効果が高く、レジスト膜との接着性、密着性に優れ、かつレジスト成分とのインターミキシングのない下層反射防止膜を形成することができる。また、このためポジ型またはネガ型レジストと共働して、解像度、精度等に優れたレジストパターンを形成することができる。したがって、本発明の反射防止膜形成用組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところ大である。

フロントページの続き

(72)発明者 林 英治
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 辻 昭
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 大田 芳久
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 齋藤 明夫
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 河口 和雄
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA14 AB16 CC03
CC20 DA34
5F046 PA05 PA07 PA09